

УДК 536.421+536.71

## ОБ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА, ОПИСЫВАЮЩЕМ ТРЕХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ

**М.Н. Магомедов**

УРАН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
Махачкала, Россия  
e-mail: mahmag4@mail.ru

*Разработана статистическая модель простого вещества, где  $N - N_d$  частиц локализованы в ячейках виртуальной решетки (L-частицы), а  $N_d$  частиц делокализованы (D-частицы), т.е. могут мигрировать по всему объему системы. Виртуальная решетка — это регулярная решетка из  $N_v$  вакантных и  $N$  занятых ячеек одинакового объема. Исходя из парного потенциала межчастичного взаимодействия Ми–Леннарда–Джонса, с использованием приближения взаимодействия “только ближайших соседей” получено выражение для удельной (на частицу) свободной энергии ( $f$ ) модели, которое в предельных случаях переходит в выражения для газа или кристалла. Расчеты уравнения состояния  $P = -(\partial f / \partial v)_T$  для аргона показали, что при средних температурах функция  $P(v)$  имеет две S-петли на изотермах, соответствующих фазовым переходам кристалл–жидкость и жидкость–газ.*

**Ключевые слова:** локализация, делокализация, потенциал межатомного взаимодействия, свободная энергия, бинадаль, спинодаль, S-петля.

## ON THE EQUATION OF STATE OF THE SIMPLE MATTER, WHICH DESCRIBES THE THREE-PHASE EQUILIBRIUM

**M.N. Magomedov**

Institute for Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center, RAS,  
Makhachkala, Russia  
e-mail: mahmag4@mail.ru

*The statistical model of simple matter is developed where  $N - N_d$  particles are localized in cells of the virtual lattice (L-particles) while  $N_d$  particles are delocalized (D-particles), i.e., can migrate along the entire volume of the system. The virtual lattice is a regular lattice consisting of  $N_v$  vacant and  $N$  occupied cells with equal volumes. Based on the pairwise interatomic Mie–Lennard–Jones potential and with the use of approximation of “only nearest neighbors” interactions, the expression is derived for a specific (per particle) free energy ( $f$ ) of the model, which transfers in the limiting cases to expressions for gas or crystal. The calculations of the equation of state  $P = -(\partial f / \partial v)_T$  for argon have shown that the function  $P(v)$  at intermediate temperatures has two S-loops on isotherms, which correspond to the crystal–liquid and liquid–gas phase transitions.*

**Keywords:** localization, delocalization, interatomic potential, free energy, binodal, spinodal, S-loop.

**Введение.** Задача описания всей фазовой диаграммы простого вещества единым трехфазным уравнением восходит к концу XIX в. Многие авторы пытались найти это уравнение аналогично тому, как

в 1873 г. Ван-дер-Ваальсом было найдено двухфазное уравнение для описания газовой-жидкой области. Однако, несмотря на обилие предложенных подходов (см. обзор в [1]), эта задача актуальна и по сей день. В основном это связано с отсутствием (даже для простого одноатомного вещества) ясных представлений о физических причинах фазового перехода первого рода типа кристалл–жидкость (ФПК–Ж). В связи с этим до сих пор не ясно, имеет ли ФПК–Ж критическую точку или же нет?

В настоящей работе предложена статистическая модель простого вещества, не содержащая в своей основе никаких внешних критериев фазовых переходов (ФП), которая, исходя из потенциала межатомного взаимодействия, описывает как три агрегатных состояния, так и ФП между ними, включая тройную и критическую точки ФП жидкость–газ.

**Общий формализм модели.** Будем полагать, что рассматриваемая система образует виртуальную решеточную структуру из  $N + N_v$  сферических ячеек одинакового объема, из которых  $N_v$  ячеек вакантны, а  $N$  ячеек заняты тождественными сферически симметричными частицами, масса каждой из которых равна  $m$ . Здесь используется термин “виртуальная решетка”, ибо структуру жидкости и даже газа мы представляем в виде некоей регулярной решетки из  $N_v$  вакантных и  $N$  занятых ячеек одинакового размера, однородно распределенных по объему системы. Пусть объем  $V$  и температура  $T$  системы известны из эксперимента, причем на значения удельного объема  $v = V/N$  и температуры не накладывается никаких ограничений. В соответствии с этим часть частиц ( $N - N_d$ ) являются локализованными в ячейках (Л-частицы), а другая часть ( $N_d$ ) — делокализованными (Д-частицы), т.е. они могут перемещаться по всему объему системы. Причем со временем Л-частица, возбудившись, может стать Д-частицей, а Д-частица, потеряв часть кинетической энергии, может локализоваться в ячейке. Однако среднее (по времени наблюдения) число Д-частиц при постоянных  $v$ – $T$ -условиях остается постоянным. Очевидно, что в газовой фазе почти все частицы делокализованы, а в твердой фазе все частицы — локализованы.

Гамильтониан системы представим в виде [1]

$$H_j = \sum_{i=1}^{N_d} \frac{(\vec{p}_i)^2}{2m} + U^o(\vec{r}_1^o, \dots, \vec{r}_N^o) + \Phi_j + \sum_{i=1}^{N_d} E_j(\vec{r}_i), \quad (1)$$

где  $\vec{r}_i$  и  $\vec{p}_i$  — координата и импульс  $i$ -й частицы.

Первое слагаемое в (1) — это кинетическая энергия Д-частиц,  $U^o$  — это потенциальная энергия статического взаимодействия, т.е. когда

все частицы находятся в центрах ячеек виртуальной решетки. Функция  $\Phi_j$  описывает энергию колебаний Л-частиц в ячейках виртуальной решетки. Данная функция зависит как от координат и импульсов Л-частиц, так и от размещения Л-частиц в решетке. Индекс  $j$  указывает конфигурацию из  $N - N_d$  Л-частиц в решетке из  $N + N_v$  ячеек. Последнее слагаемое описывает поправку к потенциальной энергии Д-частиц, возникающую из-за смещения Д-частиц от центров ячеек виртуальной решетки при их миграции по объему. Причем если Д-частица находится в центре ячейки (т.е. если  $\vec{r}_i = \vec{r}_i^0$ ), то поправка в ее взаимодействие с окружением равна нулю:  $E_j(\vec{r}_i^0) = 0$ .

Число возможных перестановок частиц ( $\&$ ), которые не изменяют состояния системы, равно произведению числа возможных перестановок между собой Д-частиц на  $F_{dv}$  — число возможных размещений (конфигураций) Д-частиц по  $N + N_v$  ячейкам решетки [1]:

$$\& = Nd!F_{dv}, \quad \text{где } F_{dv} = \frac{N!}{Nd!(N - Nd)!} \frac{(N + N_v)!}{N!N_v!}. \quad (2)$$

Первый множитель в  $F_{dv}$  — это число возможных размещений неразличимых  $N_d$  частиц по всем  $N$  частицам системы, а второй — это число возможных размещений  $N$  неразличимых частиц среди  $N + N_v$  ячеек решетки при условии, что каждая ячейка виртуальной решетки содержит не более одной частицы.

Центр Д-частицы может перемещаться по всему объему системы  $V$ , а центр Л-частицы — только в пределах ячейки, в которой он локализован. Поэтому для интеграла по фазовому пространству системы можно написать выражение [1]

$$Q = \frac{1}{\&(2\pi\hbar)^{3N}} \int_V \dots \int_V d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N_d} \int_{p_m}^\infty \dots \int_{p_m}^\infty d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_{N_d} \times \\ \times \sum_{j=1}^{F_{dv}} \int_{v_{N_d+1}(j)} \dots \int_{v_N(j)} d\vec{r}_{N_d+1} \dots d\vec{r}_N \int_0^{p_m} \dots \\ \dots \int_0^{p_m} d\vec{p}_{N_d+1} \dots d\vec{p}_N \exp\left(-\frac{H_j}{k_b T}\right), \quad (3)$$

где  $\hbar$  и  $k_b$  — постоянные Планка и Больцмана;  $p_m = (2mEd)^{1/2}$  — значение импульса, разделяющего Л- и Д-частицы;  $E_d$  — энергия, необходимая для перевода Л-частицы в Д-состояние;  $v_i(j)$  — область доступности для  $i$ -й частицы при  $j$ -й конфигурации Л-частиц. Сумма по  $j$  берется по всем размещениям Л-частиц среди  $N + N_v$  ячеек виртуальной решетки, т.е. от 1 до  $F_{dv}$ .

Подставив (1) в (3), можно получить

$$Q = Q_i Q_s \left( \frac{1}{F_{dv}} \right) \sum_{j=1}^{F_{dv}} Q_w(j) Q_d(j). \quad (4)$$

Первый сомножитель в (4) — функция трансляционного движения Д-частиц:

$$Q_i = \left[ \left( \frac{mk_b T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{eV}{N} \right]^{N_d}, \quad (5)$$

где  $e$  — основание натурального логарифма;  $\rho = N/V$  — плотность числа частиц. Множитель  $N/e$  возникает здесь из-за использования приближения Стирлинга

$$N! \cong (N/e)^N (2\pi N)^{1/2} \cong (N/e)^N.$$

Отметим, что при вычислении  $Q_i$  мы учли, что интегрирование по импульсам для Д-частиц в (3) начинается не от нуля, а от  $p_m$ . Тогда вычисление интеграла в (3) будет проводиться по формуле

$$\begin{aligned} I_{n_p} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{p_m}^{\infty} d\vec{p} \exp \left[ -\frac{(\vec{p})^2}{2mk_b T} \right] = \\ &= \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_{p_m}^{\infty} p^2 \exp \left( -\frac{p^2}{2mk_b T} \right) dp = \\ &= \frac{(2\pi mk_b T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \left( \frac{2}{\pi^{1/2}} \right) \int_{E_d/k_b T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt = \\ &= \left( \frac{mk_b T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} x_d \left( \frac{E_d}{k_b T} \right). \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь функция  $x_d(E_d/k_b T)$  определяет вероятность, что частица будет иметь кинетическую энергию выше значения  $E_d$  — энергии делокализации частицы [1–3]:

$$\begin{aligned} x_d &= \frac{N_d}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/k_b T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt = \\ &= 2 \left( \frac{E_d}{\pi k_b T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{E_d}{k_b T} \right) + 1 - \operatorname{erf} \left[ \left( \frac{E_d}{k_b T} \right)^{1/2} \right]. \quad (7) \end{aligned}$$

Второй сомножитель в (4) — это функция статического взаимодействия частиц. В приближении взаимодействия “только ближайших

соседей” имеем

$$Q_s = \exp \left[ -\frac{U^o(\vec{r}_1^o, \dots, \vec{r}_N^o)}{k_b T} \right] \cong \exp \left[ -\frac{U^o(\rho, k_n)}{k_b T} \right]. \quad (8)$$

Здесь

$$k_n = \frac{k_n^o N}{N + N_v} = k_n^o (1 - \phi_v) \quad (9)$$

— первое координационное число в решетке при наличии  $N_v$  вакансий;  $k_n^o$  — первое координационное число при  $N_v = 0$ , т.е. это число соседних ячеек в исходной виртуальной решетке. Функция  $\phi_v$  — это вероятность образования вакансии в решеточной модели простого вещества [1, 4–6]:

$$\phi_v = \frac{N_v}{N + N_v} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{(E_v/k_b T)^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt = 1 - \operatorname{erf} \left[ \left( \frac{E_v}{k_b T} \right)^{1/2} \right], \quad (10)$$

где  $E_v$  — энергия, необходимая для создания вакантного узла в решетке; функция  $\operatorname{erf}(x)$  — интеграл вероятностей.

Объем системы равен сумме объемов, приходящихся на одну (занятую либо вакантную) ячейку ( $v_a$ ), форму которой считаем сферической:

$$V = (\pi/6 k_p) c^3 (N + N_v) = (v_a/k_p) N / (1 - \phi_v), \quad (11)$$

$$v_a = (\pi/6) c^3 = (V/N) k_p (1 - \phi_v), \quad c = c_0 (1 - \phi_v)^{1/3}, \quad (12)$$

$$c_0 = (6 k_p V / \pi N)^{1/3} = (6 v_a (\phi_v = 0) / \pi)^{1/3}. \quad (13)$$

Здесь  $c$  — расстояние между центрами ближайших ячеек;  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры из  $(N + N_v)$  сферических ячеек;  $c_0$  — расстояние между центрами ближайших ячеек при  $N_v = 0$ .

Третий множитель в (4) — это функция колебательного движения Л-частиц, при  $j$ -й их конфигурации (т.е. расположению по  $N + N_v$  ячейкам виртуальной решетки):

$$Q_w(j) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3(N-N_d)}} \int_{v_{N_d+1}(j)} \dots \int_{v_N(j)} d\vec{r}_{N_d+1} \dots \\ \dots d\vec{r}_N \int_0^{p_m} \dots \int_0^{p_m} d\vec{p}_{N_d+1} \dots d\vec{p}_N \exp \left( -\frac{\Phi_j}{k_b T} \right).$$

Представим энергию колебательного движения Л-частиц в виде суммы энергий отдельных колеблющихся частиц (независимые

осцилляторы):

$$\Phi_j = \sum_{i=1}^{N-N_d} \nu_\omega(\vec{p}_i, \vec{r}_i).$$

Это приближение позволяет нам избавиться от зависимости “колебательной энергии” от размещения Л-частиц по различным ячейкам виртуальной решетки. Тогда  $Q_w(j)$  преобразуется к выражению

$$Q_w = \left\{ \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{v_a} d\vec{r} \int_0^{p_m} d\vec{p} \exp \left[ -\frac{\nu_\omega(\vec{r}, \vec{p})}{k_b T} \right] \right\}^{N-N_d}. \quad (14)$$

В отличие от Д-частиц (которые движутся по всему объему системы  $V$  и энергия которых меняется непрерывно от  $E_d$  до  $\infty$ ), энергия колеблющихся в потенциальных ямах Л-частиц меняется квантованно. Поэтому для расчета (14) используем следующий переход от интеграла к сумме по состояниям:

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{v_a} d\vec{r} \int_0^{p_m} d\vec{p} \exp \left[ -\frac{\nu_\omega(\vec{r}, \vec{p})}{k_b T} \right] \cong \prod_{i=1}^3 \sum_{k=0} \exp \left( -\frac{\nu_{k,i}}{k_b T} \right). \quad (15)$$

Используем для описания колебаний частиц модель независимых гармонических осцилляторов. Положим, что все частицы колеблются с одинаковой частотой ( $\omega_{k,i} = \omega_e$  — модель колебательного спектра Эйнштейна, где  $\omega_e$  — частота Эйнштейна)

$$\nu_{k,i} = \hbar\omega_{k,i}(k + 0,5) = \hbar\omega_e(k + 0,5).$$

Таким образом, в рамках сделанных допущений для (14) получим

$$Q_w = \left[ \frac{\exp(-0,5y_w)}{1 - \exp(-y_w)} \right]^{3(N-N_d)}, \quad y_w = \frac{\hbar\omega_e}{k_b T} = \frac{\Theta_e}{T}, \quad (16)$$

где  $\Theta_e = \hbar\omega_e/k_b$  — характеристическая температура Эйнштейна.

Четвертый множитель в (4) — это функция динамического взаимодействия Д-частиц. Этот множитель возникает из-за миграции Д-частиц по всему объему системы при  $j$ -й конфигурации Л-частиц и определяется соотношением

$$Q_d(j) = \left\{ \frac{1}{V} \int_V d\vec{r} \exp \left[ -\frac{E_j(\vec{r})}{k_b T} \right] \right\}^{N_d}. \quad (17)$$

Допустим, что атомы взаимодействуют посредством парного потенциала Ми-Леннарда-Джонса [1]

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_o}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_o}{r} \right)^a \right], \quad (18)$$

где  $D$  и  $r_o$  — глубина и координата минимума потенциала;  $b$  и  $a$  — константы ( $b > a$ ).

Тогда статическая потенциальная энергия примет вид

$$U^o(\rho, k_n) = N \frac{k_n D}{2(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_o}{c} \right)^b - b \left( \frac{r_o}{c} \right)^a \right] = N \frac{k_n D}{2} U_o(y), \quad (19)$$

где введены обозначения  $U_o(y) = \frac{1}{(b-a)} (ay^{b/3} - by^{a/3})$ ,

$$v_o = \left( \frac{\pi}{6k_p} \right) r_o^3, \quad \rho_o = \frac{1}{v_o} = \frac{6k_p}{\pi r_o^3}, \quad y = \left( \frac{r_o}{c} \right)^3 = \frac{\rho}{\rho_o(1-\phi_v)}. \quad (20)$$

При использовании приближения взаимодействия “только ближайших соседей” функция  $E_j(\vec{r})$  из (17) не будет зависеть от конфигурации Д-частиц. Для определения функции  $E_j(\vec{r}) = E(r)$  используем метод определения среднего поля, в котором движется Д-частица, предложенный еще Леннардом, Джонсом и Девоншайром и использовавшийся в работах [7, с. 243; 8, с. 216]. Тогда для функции  $E(r)$  и интеграла из (17) получим

$$E(t) = k_n^o(1-\phi_v)DU(t, y), \quad U(t, y) = \frac{1}{(b-a)} [ay^{b/3}l_3(b, t) - by^{a/3}l_3(a, t)]; \quad (21)$$

$$In_r = \frac{1}{V} \int_V d\vec{r} \exp \left[ -\frac{E(r)}{k_b T} \right] = \left( \frac{N+N_v}{V} \right) 4\pi \int_{V/(N+N_v)} r^2 dr \exp \left[ -\frac{E(r)}{k_b T} \right], \quad (22)$$

где  $t = r/c$  — безразмерная переменная, а функция  $l_3(k, t)$  имеет вид

$$l_3(k, t) = \frac{(1+t)^{k-2} - (1-t)^{k-2}}{2(k-2)t(1-t^2)^{k-2}} - 1. \quad (23)$$

Легко показать, что функция  $l_3(k, t)$  не меняет свой вид при замене  $t$  на  $-t$ , т.е. функция  $E(r)$  симметрична по  $t = r/c$ . Поэтому представим (22) в виде [1]

$$In_r = 24k_p \int_0^{\alpha_r} t^2 \exp \left[ -\frac{E(t)}{k_b T} \right] dt, \quad (24)$$

где постоянную, определяющую относительный размер области доступности для Д-частицы, найдем из предельного условия, кото-

рому должна удовлетворять функция  $I n_r$  в пределе идеального газа:  $\lim_{E(r)/k_b T \rightarrow 0} I n_r = 1$ .

Отсюда легко получить величину  $\alpha_r = r_{\max}/c = 0,5k_p^{-1/3}$ . Тогда диаметр области доступности для Д-частицы равен  $\lambda = 2c\alpha_r = 2r_{\max} = ck_p^{-1/3}$ .

Легко видеть, что если все частицы локализованы, т.е.  $x_d = 0$ , и вакансий в структуре нет, т.е.  $N_v = 0$  (поэтому  $F_{dv} = 1$ ), из (4) следует выражение функции состояния для идеального (безвакансионного) кристалла. В другом предельном случае, когда все частицы делокализованы ( $x_d = 1$ ), с учетом того, что  $Q_d$  не будет зависеть от конфигурации Л-частиц, из (4) следует интеграл по фазовому пространству для газа в приближении “свободного объема”. Поэтому можно утверждать, что выражение (4) полностью учитывает коллективную энтропию (communal entropy) [7, с. 227; 9; 10]. Коллективная энтропия определяет собой ту поправку, которую необходимо было включать в “твердоподобные” или в “газоподобные” теории жидкого состояния из-за некорректного учета в них как различия в областях доступности у Л- и Д-частиц, так и для корректного учета числа возможных перестановок частиц в системе. В нашем случае параметр коллективной энтропии [1]  $\sigma_{com} = \exp[x_d(\rho, T)]$ . Легко видеть, что данный параметр равен “exp” при  $x_d = 1$  (т.е. для идеального газа), и становится равным единице при  $x_d = 0$  (т.е. для идеального кристалла). Таким образом, коллективная энтропия в предлагаемом подходе учитывается полностью, что еще раз подтверждает то, что в рамках данного подхода охватываются все три фазы простого вещества и фазовые переходы между ними.

**Свободная энергия трехфазной модели.** Для удельной (на атом) свободной энергии можно получить [1]

$$f = -(k_b T/N) \ln Q = f_i + f_s + f_w + f_d. \quad (25)$$

Здесь  $f_i$  – свободная энергия трансляционного движения Д-атомов:

$$f_i = -x_d k_b T \ln \left[ \left( \frac{T}{A_d} \right)^{3/2} \frac{v}{v_o} \right], \quad A_d = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_b} \right) \left( \frac{1}{ev_o} \right)^{2/3}. \quad (26)$$

Второе слагаемое в (25) – удельная свободная энергия статического взаимодействия всех атомов между собой, которая при использовании приближения взаимодействия “только ближайших соседей” имеет вид

$$f_s = \left( \frac{k_n^o}{2} \right) (1 - \phi_v) D U_o(y), \quad U_o(y) = \frac{1}{(b-a)} (ay^{b/3} - by^{a/3}). \quad (27)$$



Третье слагаемое в (25) — удельная свободная энергия колебательного движения Л-атомов для модели Эйнштейна

$$f_w = 3(1 - x_d)k_b T \{0,5y_w + \ln[1 - \exp(-y_w)]\}. \quad (28)$$

Последнее слагаемое  $f_d$  в (25) — свободная энергия динамического взаимодействия Д-атомов, которая в приближении взаимодействия “только ближайших соседей” равна

$$f_d = \frac{x_d k_n^o (1 - \phi_v) ab D}{(b - a)} \left\{ y^{b/3} \left[ \frac{l_3(b, \xi_p)}{b} \right] - y^{a/3} \left[ \frac{l_3(a, \xi_p)}{a} \right] \right\}, \quad (29)$$

где  $\xi_p = \alpha_r / 3^{1/2} = (0,5/3^{1/2})(1/k_p)^{1/3}$ .

**Определение входящих в модель функций.** Для проведения конкретных вычислений необходимо определить три входящие в формализм модели функции:  $\Theta_e$  — температуру Эйнштейна;  $E_v$  — энергию образования вакансии в виртуальной решетке модели;  $E_d$  — энергию делокализации частицы.

Температура Дебая ( $\Theta = (4/3) \Theta_e$ ) была определена в [10] выражением

$$\Theta = A_w \xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_b A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (30)$$

где  $\xi = \frac{9}{k_n^o}$ ,  $A_w = K_R \frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)} \left( \frac{r_o}{c} \right)^{b+2}$ .

Энергия создания вакансии в решеточной модели простого вещества была определена в [1, 4–6] исходя из распределения Гаусса для случайных смещений атома от центра ячейки виртуальной решетки в виде

$$E_v = \frac{E_L}{1 + x_d [(C_D E_L / k_b T) - 1]}, \quad E_L = \left( \frac{f_y m}{k_n^o} \right) \left( \frac{c_o k_b \Theta_{eo}}{2\hbar} \right)^2, \quad (31)$$

где обозначено  $C_D = \frac{4k_n^o}{3k_p^{2/3}}$ ,  $f_y = \frac{2 [1 - \exp(-y_w)]}{y_w [1 + \exp(-y_w)]}$ ,  $y_w = \frac{\Theta_{eo}}{T}$ . Индекс “о” у функций  $c_o$  и  $\Theta_{eo}$  указывает на то, что они рассчитаны по соотношениям (12) и (30) для безвакансионной решетки, например  $c_o = (6k_p V / \pi N)^{1/3}$ .

Для того чтобы атом перешел из локализованного (Л) в делокализованное (Д) состояние, его скорость должна быть не менее чем (см. (3) и (24))  $v_m = c_o \alpha_r / (\tau/2) = \lambda / \tau$ , где  $\tau$  — период колебания Л-атома в ячейке виртуальной решетки. Для эйнштейновской модели кристалла период колебания атома в ячейке равен  $\tau = 2\pi\hbar / (k_b \Theta_{eo}) = 8\pi\hbar / (3k_b \Theta_o)$ , где  $\Theta_{eo}$  и  $\Theta_o$  — температуры Эйнштейна и Дебая в безвакансионном (т.е. при  $\phi_v = 0$ ) кристалле из Л-атомов. Поэтому функция  $E_d$  имеет вид [1–3]

$$E_d = \left(\frac{3}{2}\right) m v_m^2 f_y = \left(\frac{3}{2}\right) m \left(\frac{\lambda}{\tau}\right)^2 f_y =$$

$$= \left(\frac{3}{8\pi^2}\right) m \left(\frac{c_o k_b \Theta_{eo}}{\hbar k_p^{1/3}}\right)^2 f_y = E_{d1} f_y = C_{ld} E_L, \quad (32)$$

где обозначено

$$C_{ld} = \frac{3k_n^o}{2\pi^2 k_p^{2/3}} = \left(\frac{9}{8\pi^2}\right) C_D, \quad E_{d1} = E_d(f_y = 1) = \frac{3m}{8k_p^{2/3}} \left(\frac{3c_o k_b \Theta_o}{4\pi \hbar}\right)^2. \quad (33)$$

Здесь функция  $f_y$  отражает тот факт, что в общем случае классическая величина предела интегрирования  $E_{d1}/k_b T$  должна быть заменена на отношение  $E_d/(2\langle E_k \rangle)$ , где  $\langle E_k \rangle$  — средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы атома системы. В классическом случае  $\langle E_k \rangle = k_b T/2$ . Однако с учетом квантовых эффектов (а делокализация — это переход от квантового движения атома в ячейке к классическому переносу по всему объему системы), следует ввести множитель  $f_y = k_b T/(2\langle E_k \rangle)$ .

Отметим, что выражения (30), (31) и (32), полностью удовлетворяют как условию согласованности термического и калорического уравнений состояния, так и третьему началу термодинамики в “сильной” формулировке Планка [1]. Конкретные расчеты температуры Дебая по (30) и активационных параметров по (31) и (32) показали хорошее согласие с экспериментальными данными для различных простых веществ: с разным типом химической связи, различной структурой и с разным изотопным составом. Было показано, что они применимы и к квантовым кристаллам, и при любых значениях давления.

**Расчеты изотерм уравнения состояния аргона.** Для проведения расчетов уравнения состояния  $P = -(\partial f/\partial v)_T$  был взят аргон ( $m = 39,95$  а.е.м), имеющий в твердой фазе ГЦК-структуру ( $k_n^o = 12$ ). Параметры межатомного потенциала Ми–Леннарда–Джонса для аргона приняты в виде [1]

$$r_o = 3,7555 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_b = 173,6 \text{ К}, \quad a = 6, \quad b = 17.$$

При этом входящие в формализм термодинамические константы модели равны

$$v_o = (\pi/6k_p)r_o^3 = 37,4522 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3,$$

$$V_o = v_o N_A = 22,5542 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad \Theta(c/r_o = 1) = 86,807 \text{ К}.$$

Отметим, что эти параметры межатомного потенциала (18) определены из экспериментальных данных для кристаллов при  $T = 0$  К и

$P = 0$ . Если же их определять из данных для газовой фазы, то они будут другими, как на это и было указано в [1]. Например, значение  $b$  для аргона будет уже не 17, а ближе к 12, что обычно и принимают для потенциала Леннарда–Джонса при ван-дер-ваальсовом взаимодействии в инертных газах.

Расчет зависимости функции  $Pv_0/D$  от аргумента  $v/v_0$  показал, что *при средних температурах изотермы имеют две S-петли*, соответствующие ФП кристалл–жидкость и жидкость–газ (рис. 1). Однако рассчитанные параметры ФП кристалл–жидкость сильно отличаются от экспериментальных параметров плавления аргона из [9]. На рис. 1 эти экспериментальные бинадали ФПК–Ж из работы [9] показаны символами ■ для кристалла и ○ — для жидкой фазы.

Расчеты показали, что *при высоких температурах S-петля ФП жидкость–газ стягивается в критическую точку* (на рис. 1 отмечена символом ○) с параметрами

$$T_{cr} = 242 \text{ К}, \quad V_{cr} = 353,37 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad P_{cr} = 32,28 \text{ бар},$$

$$Z_{cr} = (Pv/k_bT)_{cr} = 0,567, \quad f_{cr}/D = -17,8478, \quad \phi_{v,cr} = 0,749739,$$

$$k_{n,cr} = 3,003, \quad x_{d,cr} = 0,999773.$$

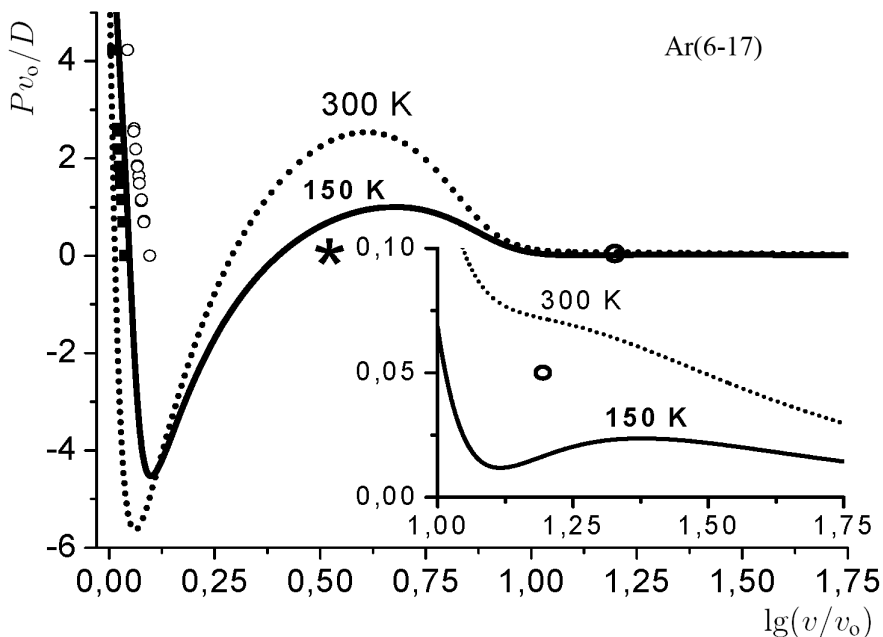


Рис. 1. Зависимость  $Pv_0/D$  от  $v/v_0$  вдоль изотерм 150 К (сплошная линия) и 300 К (точечная линия) для Ar; ■ — экспериментальные бинадали ФПК–Ж из работы [9] для кристалла, ○ — для жидкой фазы; \* — критическая точка ФП жидкость–газ из [11], ○ — расчетное значение. На вставке справа показано поведение изотерм вблизи расчетной критической точки для ФП жидкость–газ

Эти значения существенно отличаются от экспериментальных параметров критической точки аргона (отмечено символом \* на левом рисунке) [11]:

$$T_{cr} = 150,9 \text{ К}, \quad V_{cr} = 74,6 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad P_{cr} = 47,77 \text{ бар}, \quad Z_{cr} = 0,29.$$

Экспериментальное значение координационного числа в критической точке аргона равно  $k_{n,cr} = 3,6 \pm 0,1$  [11], т.е.  $\phi_{v,cr} = 0,7 \pm 0,0083$ . Это хорошо согласуется с полученным в настоящей работе значением  $\phi_{v,cr} = 0,749739$ , т.е.  $k_{n,cr} = 3,003$ .

При низких температурах две S-петли ФП кристалл–жидкость и жидкость–газ сливаются в одну большую S-петлю, соответствующую ФП кристалл–газ (рис. 2). Таким образом, модель описывает тройную точку.

При очень высоких температурах S-петля ФП кристалл–жидкость стягивается в критическую точку с параметрами

$$T_{cr} = 17214 \text{ К}, \quad V_{cr} = 21,824 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad P_{cr} = 388,24 \text{ кбар}, \quad Z_{cr} = 5,92, \\ f_{cr}/D = -574,3, \quad \phi_{v,cr} = 0,4561, \quad k_{n,cr} = 6,5268, \quad x_{d,cr} = 0,1479.$$

Отметим, что здесь величина  $k_{n,cr} = 6,5268$  близка к значению среднего первого координационного числа в случайной упаковке одинаковых сферических частиц (RCP – random close packing)

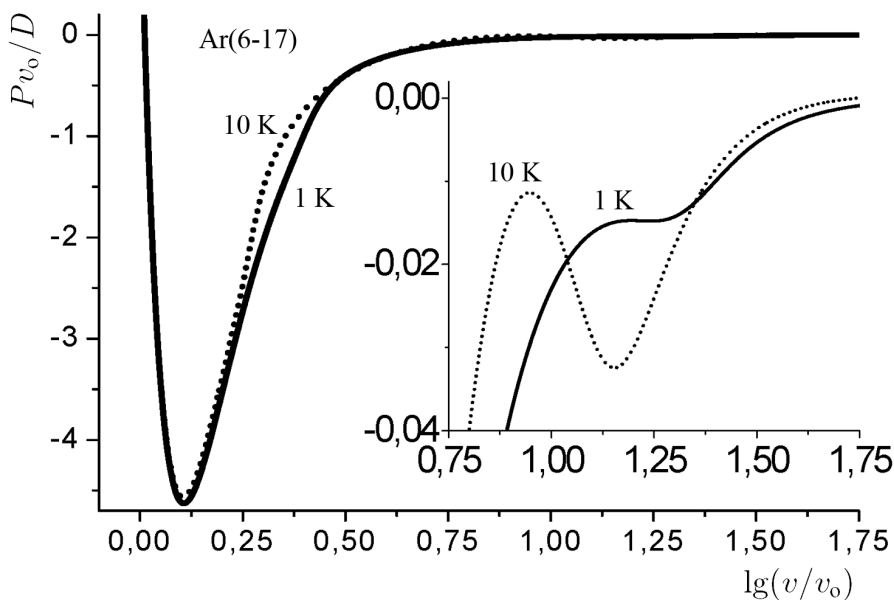


Рис. 2. Зависимость  $Pv_0/D$  от  $v/v_0$  вдоль изотерм 1 К (сплошная линия) и 10 К (точечная линия) для Аг. На вставке справа показано поведение изотерм в более мелком масштабе, из которого видно, что на изотерме  $T = 1 \text{ К}$  S-петли ФП жидкость–газ уже нет

$5,84 \leq k_n(\text{RCP}) \leq 6,32$  [13]. Это указывает на то, что симметрия твердой и жидкой фаз как в этой критической точке, так и при более высоких  $P-T$ -параметрах одинакова (из-за заметной доли вакантных узлов в виртуальной решетке модели) и близка к структуре случайной упаковки равных сферических частиц.

$P-V-T$ -параметры обнаруженной в расчетах критической точки ФПК-Ж относительно параметров критической точки ФП жидкость-газ равны

$$\frac{T_{cr}(s-l)}{T_{cr}(l-g)} = 71,132, \quad \frac{V_{cr}(s-l)}{V_{cr}(l-g)} = 0,0618, \quad \frac{P_{cr}(s-l)}{P_{cr}(l-g)} = 12027,261,$$

$$\frac{Z_{cr}(s-l)}{Z_{cr}(l-g)} = 10,441, \quad \frac{-f_{cr}(s-l)}{-f_{cr}(l-g)} = 32,178.$$

Отметим, что вопрос о наличии критической точки у ФП кристалл-жидкость изучается давно. Известное утверждение Л.Д. Ландау о невозможности непрерывного перехода “между телами различной симметрии (в частности между жидкостью и кристаллом)” [14, 15] было подвергнуто сомнению в работах [9; 16, с. 513]. В работе С.М. Стишова экстраполяцией экспериментальных данных для скачков объема и энтропии аргона и натрия на  $T = \infty$  были получены конечные значения [9]:  $\Delta V/V_s \rightarrow 0,03$  и  $\Delta s/k_b \rightarrow 0,9$  — для ГЦК-аргона,  $\Delta V/V_s \rightarrow 0,0034$  — для ОЦК-натрия.

И хотя в [9] на основании этого было сделано утверждение об отсутствии критической точки у процесса плавления, надо признать, что вопрос является открытым и сегодня, ибо данная экстраполяция неоднозначна и не применима для веществ, имеющих нелинейные зависимости, в частности, максимум на кривой плавления (например, для цезия [9]).

Таким образом, разработанная модель позволяет описать все три фазы простого вещества, включая как бинодали и спинодали ФП, так и критическую точку ФП жидкость-газ и тройную точку. При этом в модели не содержится никаких внешних критериев для запуска ФП, и никаких подгоночных постоянных. Однако количественные результаты данной модели еще далеки от экспериментальных данных. Но стоит напомнить, что и уравнение Ван дер Ваальса плохо описывает линию ФП жидкость-газ даже для инертных газов. Экспериментальная кривая ФП жидкость-газ в приведенных к параметрам критической точки координатах лежит между результатами приведенных уравнений Ван дер Ваальса и Бергло.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (гранты № 12-08-96500-р-юг-а и № 10-02-00085-а).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
2. Магомедов М.Н. О вычислении энергии активации самодиффузии в объеме простого вещества // Физика металлов и металловедение. 1992, № 10. С. 13–16.
3. Магомедов М.Н. О параметрах самодиффузии в кристаллах подгруппы углерода // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44, № 3. С. 289–301.
4. Магомедов М.Н. О вероятности образования вакансии // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27, № 2. С. 279–281.
5. Магомедов М.Н. О вычислении энтропии и объема образования вакансии // Известия РАН: Металлы. 1992, № 5. С. 73–79.
6. Магомедов М.Н. Об изменении координационного числа при плавлении и в жидкой фазе // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39, № 4. С. 559–565.
7. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. 931 с.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
9. Стишов С.М. Термодинамика плавления простых веществ // Успехи физических наук. 1974. Т. 114, № 1. С. 3–40.
10. Магомедов М.Н. Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, № 1. С. 33–36.
11. March N.H., Tosi N.P. Introduction to Liquid State Physics. London: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002. 432 p.
12. Mikolaj G.J., Pings C.J. Structure of Liquids // Journal of Chemical Physics. 1967. V. 46, № 4. P. 1401–1411.
13. Магомедов М.Н. О случайной упаковке одноатомных структур // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49, № 1. С. 164–167.
14. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов // ЖЭТФ. 1937. Т. 7, № 1. С. 19–32.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
16. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.

## REFERENCES

1. Magomedov M.N. Izuchenie mezhatomnogo vzaimodeystviya, obrazovaniya vakansiy i samodiffuzii v kristallakh [Study of interatomic interaction, vacancy formation, and self-diffusion in crystals]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2010. 544 p.
2. Magomedov M.N. Calculation of the activation energy for bulk self-diffusion in a simple substance. *Phys. Met. Metallogr.*, 1992, vol. 74, no. 4, pp. 319–321.
3. Magomedov M.N. Self-diffusion parameters in carbon-subgroup crystals. *Semiconductors*, 2010, vol. 44, no. 3, pp. 271–284. doi: 10.1134/S1063782610030012
4. Magomedov M.N. Probability of vacancy formation. *High Temp.*, 1989, vol. 27, no. 2, pp. 217–222.
5. Magomedov M.N. Calculation of the entropy and vacancy formation volume. *Izv. RAN. Ser. Metall* [Proc. Russ. Acad. Nauk. Ser. Metals], 1992, no. 5, pp. 73–79 (in Russ.).
6. Magomedov M.N. Change of coordination number during melting and in the liquid phase. *High Temp.*, 2001, vol. 39, no. 4, pp. 518–524.
7. Hirschfelder J.O., Curtiss Ch.F., Bird R.B. Molecular theory of gases and liquids. New York, Wiley, 1954. 1249 p. (Russ. ed.: Girshfel'der Dzh., Kertiss Ch., Berd R. Molekulyarnaya teoriya gazov i zhidkostey. Moscow, Inostrannaya literature Publ., 1961. 931 p.).

8. *Frenkel' Ya.I.* Kineticheskaya teoriya zhidkostey [Kinetic theory of liquids]. Leningrad, Nauka Publ., 1975. 592 p.
9. *Stishov S.M.* Thermodynamics of melting of simple substances. *Phys.-Usp.*, 1974, vol. 114, no. 1, pp. 3–40.
10. *Magomedov M.N.* On the determination of the Debye temperature from experimental data. *Phys. Solid State*, 2003, vol. 45, no. 1, pp. 32–35. doi: 10.1134/1.1537405
11. *March N.H., Tosi N.P.* Introduction to Liquid State Physics. London, World Sci. Publ., 2002. 432 p.
12. *Mikolaj G.J., Pings C.J.* Structure of Liquids. *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 46, no. 4, pp. 1401–1411.
13. *Magomedov M.N.* Random packing of monoatomic structures. *J. Struct. Chem.*, 2008, vol. 49, no. 1, pp. 156–159. doi: 10.1007/s10947-008-0021-8
14. *Landau L.D.* On the theory of phase transition. *Zh. Eksp. i Teor. Fiz.* [J. Exp. Theor. Phys.], 1937, vol. 7, no. 1, pp. 19–32 (in Russ.).
15. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical physics. Vol. 1. Oxford, Pergamon Press, 1980.
16. *Klimontovich Yu.L.* Statisticheskaya fizika [Statistical physics]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 608 p.

Статья поступила в редакцию 12.04.2011

Махач Насрутдинович Магомедов — д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник УРАН Института проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН. Автор 217 научных работ в области фазовых переходов, наноструктур, межатомного взаимодействия, геотермии, физики Земли.

Институт геотермальных проблем Дагестанского научного центра РАН, 367003, Россия, Махачкала, ул. Шамиля, 39-а.

M.N. Magomedov — Dr. Sci. (Phys.–Math.), leading researcher of the Institute for Geothermal Problems of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Author of 217 publications in the field of phase transitions, nanostructures, interatomic interaction, geothermy, physics of the Earth.

Institute for Geothermal Problems of the Dagestan Scientific Center, RAS, ul. Shamilya 39-A, Makhachkala, Dagestan, 367003 Russia.